19 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭60-28538

5) Int. Cl.⁴D 02 G 3/48 3/36 識別記号

庁内整理番号 7107-4L 7107-4L 43公開 昭和60年(1985)2月13日

発明の数 1 審査請求 有

(全 7 頁)

99イヤ補強織物用緯糸

②)特

願 昭59-55834

22出

願 昭53(1978)12月23日

(手続補正書提出の日)

⑫発 明 者 穴原明司

京都市伏見区深草南明町5番地

66

⑫発 明 者 小野修

大津市本堅田町1300番地の1

⑪出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜2丁目2番8

号

明 細 4

1. 発明の名称

タイヤ補強織物用解糸

2. 特許請求の範囲

切断伸度が80%以上200%以下でかつ機 維の極限粘度 IVf が 0.6 8 以上のエチレンテレー タレート系ポリエステルマルチフイラメントヤーンを芯糸とし、該芯糸の周囲を非熱溶験性の短繊維で被覆したコアヤーンであつて、該コアでいるで対する被覆短繊維の重量比 S か下記(1)式ででれる範囲内にあり、かつ該重量比 S と下記(2)式で現定される燃係数 K との関係が下記(3)式を満足することを特徴とするタイヤ補強織物用維糸。

 $0.2 \le S \le 0.5$ (1)

 $K = T_1 / \sqrt{Ne}$ (2)

 $2.1 \le \sqrt{5} \times K \le 2.8$ ······ (3)

(ただし、上記(1)~(3)式中、Sはコアヤーンに対する被覆短線維の重量比、Kは燃係数、T1は燃数(T/インチ)、Neはコアヤーンの英式綿番

手を示す。〕

3. 発明の詳細な説明

本発明はタイヤ補強織物用総糸に関するものであり、特にラジアルタイヤのカーカス部の補強織物用総糸として好適な新規なタイヤ補強織物用総糸に関する。

従来タイヤ補強用機物としては、経糸としてタイヤコードを密に配列し、これに緯糸を粗な間隔で配したすだれ織と呼ばれる線物が一般に用いられており、この織物がタイヤの中層部へ来るようにゴムと共に加熱成型してタイヤとするのが一般的であつた。

近年 ラジアルタイヤが普及するにつれて、タイヤ 中でのタイヤコードの分布を均斉にする要求が高まり、これまで主力的に 解糸として用いられてきた綿糸では伸度が約8 多と小さいためにタイヤ 成型時の大変形に追随できず、解糸の長手方向の 斑に依存した弱点部をきつかけとして、タイヤロ 型時に 散発糸が破断され、それに応じてタイヤコードである経糸の分布状態も不均方なものとなり、

ラジアルタイヤの如き高性能が要求されるタイヤ には不適当と認められるようになつてきた。

かかる観点から、最近高伸張性を有する合成総 維未延伸糸を芯糸とし、これに組などのステープ ルファイバーを被覆してコアヤーンとなし、これ を 郷 糸 に 用 い る 例 (USP 3,828,544 号 明 細 費) や、高速紡糸されたポリエステル未延伸糸に綿を まきつけたコアヤーンを用いる例(USP 4,024, 895 号明細書), あるいはポリエステル未延伸糸 を熱処理して残留収縮率(乾熱150C)を±2 **多以下にしたものを用いる例(特開昭52-70167** 号公報)、配向度△n が13×10⁻³~80×10⁻³ の高配向ポリエステルフィッメントを用いる例 (特開昭 52-124973 号公報) などが提案され ている。しかし、前二者の場合、被殺した総維が 芯糸を固く被覆拘束するために、芯糸そのものは 高伸張性を有しているにもかかわらず、伸長変形 を受けるとまず被覆繊維が荷重を分担して高い伸 張心力を示し、これが破壊されるとその破壊点の 芯糸に局部的な伸張応力が集中し、その部分から

芯糸も破断され、結局充分な伸度が得にくい傾向 があり、しかも高価であつた。又一方、芯糸の伸 張を妨げないように被覆繊維の比率を下げると、 被覆の不完全な部分が発生し易く、ゴムとの接着 性を向上させるためのRFL樹脂液を付着後ペー キングする高温処理時に、芯糸である未延伸糸が 熱劣化を起こしてこれも所期の伸度が得られなか つた。又、後二者の如く特殊な物性のマルチフィ ラメントを用いても、無撚であるため織物中でフ イラメントが分散し易いため、RFL樹脂液が多 量に付着し易く、ペーキング後伸度が大巾に低下 する傾向にあつた。又、切断伸度が200%を超 えるような高伸度マルチフィラメントに綿糸をま きつけると、その伸張応力挙動は綿糸のそれが支 配的となり伸張しにくいのみならず綿糸の切断時 に高伸度フィッメント糸にも過大の応力がかけら れるため、同時的に切断してしまう欠点があつた。 タイヤ(特にヲジアルタイヤ)補強用織物に供

せられる好ましい綿糸としては、(1)RFL樹脂液 を含没せしめた後約230~250℃の高温で数

分間ペーキング処理を受けた後もなお60 多以上 の残留伸度をもつこと、及び(2)線糸と交錯した多 数本の経糸を所定の密度に均斉に保持することの 2点が持つべき性能として要求される。

RFL樹脂液付着後の高温ベーキングは、通常 被処理補強総物を230~250℃の乾熱空気雰 囲気中を通過させることによって行われるが、こ の熱風の温度を所定温度範囲内に常時保持するに はかなりの困難が伴い、しばしば所定温度範囲よ り高い温度になることがある。そして総糸として 高伸張性のエチレンテレフタレート系ポリエステ ル繊維を使用した競機物の場合には、250℃以 上の温度に曝される時間が3分以上になると通常 熱劣化が急激に起こる傾向があり、そのため該べ - キング後の群糸の残留伸度が部分的に所望の値 (60%)より小さくなり、タイヤ中でのタイヤ コードの分布を不均一なものにする原因となつて wite .

本発明者等は高温ベーキング工程の温度が250 で付近の高温の場合とか或は該ベーキング工程の

温度が所定温度範囲よりも高温側に少々パラつい ても離糸の残留伸度を60 あ以上に保持すること ができ、タイヤ中でのタイヤコードの分布が均一 になるような補強織物を得るべく種々研究を重ね た結果、ついに所期の目的を達成する本発明をな すに至つた。即ち、本発明の要旨は切断伸度が 80多以上200多以下でかつ繊維の極限粘度 IVfが 0.68 以上のエチレンテレフタレート系ポ リエステルマルチフィラメントヤーンを芯糸とし. 該芯糸の周囲を非熱溶融性の短線維で被殺したコ アヤーンであつて、該コアヤーンに対する被覆短 継維の重量比Sが下記(1)式で示される範囲内にあ り、かつ該重量比Sと下記(2)式で規定される燃係 数 K との関係が下記(3)式を満足することを特徴と するタイヤ補強織物用維糸である。

 $0.2 \leq S \leq 0.5$ (1)

 $K = T_1 / \sqrt{Ne} (2)$

 $2.1 \le \sqrt{S} \times K \le 2.8 \cdot \cdots$ (3)

[ただし、(1)~(3)式中、Sはコアヤーンに対する 被覆短繊維の重量比、Kは撚係数、Tiは撚数

(T/インチ)、Neはコアヤーンの英式綿番手を示す。〕

本発明の総系は上記の如くエチレンテレフタレ - ト系ポリエステルマルチフイラメントヤーンを 芯糸とするコアヤーンであるが、該芯糸は、切断 伸度が80分以上200分以下でかつ繊維の極限 粘度 IVf (フェノール/テトラクロルエタン= 6 /4の混合溶媒中30℃で測定)が0.68以上, 特に 0.70 以上のエチレンテレフタレート単位を 主たる繰返し単位とするポリエステルマルチフィ ラメントヤーンである。かかるポリエステルマル チフィラメントヤーンは、極限粘度 IVpが約0.70 以上のエチレンテレフタレ - ト単位主体のポリエ ステルを、常法によつて溶励し、複数個の紡糸孔 を有する紡糸口金を通して紡出した後一旦冷却気 流で冷却し、次いで適宜の油剤を付与した後、紡 糸速度が約1800~4000 m/ mの高速紡糸によ つて復阻折率 4 n が約17×10-3~80×10-3 と なるように高配向溶励紡糸することによつて得る ことができる。なお、その際紡糸孔の孔径、孔数、 重合体の吐出量及び紡糸速度は、単糸デニール、単糸本数に応じて適宜選定する。マルチフイラメントの単糸本数は10本以上、特に19本以上
50本程度までとするのがよく、マルチフイラメントの総デニールは50~300d、特に100~250dの範囲とするのがよい。

低紡糸速度のもとに製造される低配向未延伸糸は、放置による経時変化(機械的性質の劣化)が著しく、耐熱性に劣り、かつ残留収縮率が大き過ぎる欠点があるため、紡糸速度は得られるポリエステルマルチフィラメントヤーンの切断伸度が200%に対したなるような速度(約1800%に減少がある。しかし紡糸速度があまり高速になり過ぎると紡糸時の配向が高度に進み、切断伸度が80×10-3程度となるような4000%/ini近辺である。

エチレンテレフタレート系ポリエステルマルチ フィラメントヤーンとしては、耐熱性の観点から

ポリエチレンテレフタレートからなるマルチフイフメントヤーンが最も好ましいが、少量(約5モルタ以下、特に3モルタ以下)の第三成分を共重合したエチレンテレフタレート単位を主体とする共重合ポリエステルからなるマルチフイラメントヤーンでもよい。

前記した如くラジアルタイヤの補強総物用線系としては、RFL機脂液処理に続く高温ペーキまとが後の残留伸度が60多以上であることが必少なの理があるとしてはかが少の理がのではない。この切断伸度が80多米流では、ることが必要を60多以上とするくができたりにはからにはからにはない。

ここで更に充分な耐熱性を得るためには、ポリエステル繊維の値限粘度が高いことが必要である。 通常極限粘度は一定の溶解に溶解した溶液の粘度 から溶媒量が0になつた場合の外揮値として与え られるが、本発明ではフエノール/テトラクロル エタン= 6 / 4 の混合溶媒を用い、30℃で測定 した極限粘度 I Vf が 0.6 8 以上、特に 0.7 0 以上 のポリエステルマルチフイラメントヤーンを使用 するものである。一般のポリエステルヤーンの極 限粘度は特殊用途を除けば約0.55~0.63のも のが使用されるのが普通である。しかしながら本 発明者等の知見によれば、かかる従来償用されて いる値限粘度のポリエステルマルチフイラメント ャーンを芯糸として用いたコアヤーンは、仮合べ - キング処理前の切断伸度が80多以上のもので あつても、タイヤ補強用織物のベーキング処理を する機械装置の処理温度にバラッキを生じ易いも のがあり、時として異常な高温で処理される場合 もあり、そのような場合には激しい熟劣化を起し て極めて低い残留伸度しか保持し得ないことがわ かつた。

本発明者等はかかる欠点を生じないような綿糸 を得るべく研究を重ねた結果、繊維の極限粘度

IVfが 0.68 以上、特に 0.70 以上のポリエステ ルマルチフィタメントヤーンを芯糸として使用し たコアヤーンはかかる熱劣化が大幅に改善される 事実を見出した。 繊維の極限粘度が 0.68 未満の 高伸度ポリエステルマルチフィラメントヤーンを 芯糸として用いたコアヤーンは、前記のペーキン グ処理時の温度のバラッキによる残留伸度の大幅 な低下が避けられず、ペーキング処理後の残留伸 皮を常に60%以上磁保することができない。 一方繊維の極限粘度が 0.68 以上の高伸度ポリエ ステルマルチフイラメントヤーンを芯糸として用 いたコアヤーンは、前記(2)式及び(3)式で示される 短職維被覆条件を満足させることによりペーキン グ処理後の残留伸度60%以上を確保することが 可能となり、ラジアルタイヤ補強用維利として好 ましい物性が得られる。

本発明者等の研究によれば、芯糸たるポリエステルマルチフィラメントヤーンの耐熱性は、更に該マルチフィラメントヤーン中のジエチレングリコール成分(以下DEGと略称する)の含有量に

よつても左右されることがわかつた。DEGの生 成はエステル化及び重合反応の課程で起こり、ポ リエステルの製法により異たるが、通常その含有 量はエチレングリコール成分含有量に対して以下 同じ)1.1~2.5モルもとなる。しかしこのよう な D E G 含有率の高いポリエステルマルチフィラ メントヤーンを用いたコアーヤーンでけまイヤ補 強用織物の高温ペーキング処理により、酸化によ る劣化が助長されベーキング後の残留伸度は小さ くなる傾向にある。DEGはポリエステルを重合 する際必ず生成されるため零にすることは不可能 であるが、適当な重縮合条件を採用することによ つてこれを減少させたり逆に増大させたりするこ とができることが知られている。本発明の芯糸と して使用するポリエステルマルチフィラメントヤ - ン中の前記DEG含有率は本発明者等の研究に よれば、1.0モル另以下、特に0.9モル乡以下で あるのが好ましいことが判明した。かかる低DEG 含有率のポリエステルマルチフィラメントヤーン を芯糸として使用したコアヤーンは、ベーキング

処理温度が240℃より高温側に少々バラついても60岁以上の残留伸度を確実に遊成できる利点を有する。

タイヤ補強織物用線系に要求される第2の性質として経系を安定に配置することが必要であるが、それには解系の平滑性を低くするため短繊維をポリエステル芯系の周囲に巻付けてコアヤーンとしたものが好ましいことが知られており、本発明の始合にもコアヤーンの形態を採用するものである。前記の如き商伸度ポリエステルマルチフィラメン

トヤーンを芯糸としてオーンを作る際ののである。のでであった。としており、それには、では、ないないでは、ないないでは、ないないでは、ないないでは、ないないでは、ないないでは、ないないでは、しかものである。というないである。のでは、のでは、のであるは、のであったないである。のでも使用できる。のはどのような種類のものでも使用できる。

コアヤーンに対する被覆短繊維の質量比Sについては、コアヤーン製造時の拡数とも密接に関係するのであるが、芯糸たるポリエステルマルチフィラメントヤーンの降伏点強力よりも小さな強けにしなければならない。つまり、タイヤは型時に経糸コードを均等に配置させるためには緑糸が均整に伸張されればならないが、短繊維の重量比が弱点部が集中的に伸張され、経糸コードの配置が

非常に乱れたものとなるので、短微維重量比率の上限はかかる乱れが生じないような比率とする必要があり、本発明者等の研究によれば、該重量比Sの上限は 0.5 (即ち 5 0 %)であることが判明した。

一方被 数 短 繊維 の 重 量 比 S が あ ま り に も 小 さ い な か ら 会 体 が 均 っ に 被 覆 さ れ な か か か が め で は か か か が め で と な か か か が れ た と し て も べ ー キン グ 外 処 理 時 に む け る 芯 糸 の 熱 果 6 0 多 以 上 の な か れ な と な る 。 従 つ て き な く な る 。 従 つ て 被 役 か で き な く な る 。 従 つ て 酸 複 に 低 な で を な く な る で で と と 上 配 芯 糸 の 平 滑 性 を が の と と と 上 配 芯 糸 の す の 化 よ れ ば 該 重 む 比 S の 下 限 は 0.2 (即 ち の 研 究 に よ れ ば 該 重 量 比 S の 下 限 は 0.2 (即 ち 2 0 多) で ある こ と が 判明 し た 。

コアヤーン製造時の撚つまり前記(2)式で定義される撚係数 K については、甘燃になると製織準備工程、製織時及びディップマシンのニップローラ等によつて短繊維成分の脱落が目立ち、高温ペー

樹脂液を含浸せしめた後約230~250℃の高温で数分間ペーキング処理を受けた後を発した後ののあり、20粒糸と交錯した後の変性に対方に保持するを発度に対方に保持するを発度に対方に保持するでの高温の場合とか成はでクセンク工をの高温の場合とか成はでクセンをではなったができるという格別の数果を変するもので、実用価値のするよる高いタイヤ補強機物用線系であるのではある。

以下に実施例を示して本発明の効果を一段と明 低にする。

実施例

ポリエチレンテレフタレートの取縮合反応条件を適当に遊定することによりポリマーの振阪粘度IVpとDEG含有率の値々異なるポリエチレンテレフタレートレジンを製造し、次いで該レジンを常法によつて溶験粉系し、紡糸巻取速度を種々変更することにより、切断仲度(以下DEと略称する)が種々異なつた第1表に示す如き物性のポリ

キング時に局部的な熟劣化をもたらすので好ましくない。又一方強燃になると短繊維含有率とも関連するのであるが、短繊維成分の給合が強適ぎるためタイヤ成型時の伸長に対して滑らかに伸びないないかあるばかりかコアヤーン製造時のの重性が大幅に低下する。本発明者等は短繊維の重量比Sと燃係数Kとの関係についるを検制しての関係が前記(3)式を保足するものであれば高伸度線系としての機能を保ち得ることが判つた。

即ち \sqrt{S} × K の値が 2.1 未満となつても逆にこれが 2.8 を越えてもベーキング後の残 関伸度 6 0 多以上を達成することが困難となり、 ヲジアルタイヤ用補強織物の維糸としての好ましい物性を得ることができなくなる。そして \sqrt{S} × K 値が 2.1 以上 2.8 以下の場合にはベーキング後の維糸残留伸度 6 0 多以上を確保することができることが判った。

以上本発明はタイヤ(特にラジアルタイヤ)補強織物用継糸としての望ましい性質、即ち(I)RFL

かくして得た織物を次いで常法に従ってRFL 樹脂液でディップ処埋し、140℃で3分間乾燥 した後240℃の熱風を吹きつけて3分間ペーキ ング処理した。

次にペーキング処理後の織物から維糸のみを損 協させないように取り出して、テンシロンにより 残留仲度を測定した。

結果を第1表にまとめて示した。

以下介白

第 1 表

Γ	芯糸物性				コナヤーン特性			~-*>		
$ \cdot $	1-21		DEG	DE	被 穫 短機維			<i>F</i>	グ処項後の 残 質	発明区分
M	デニール (d)	IVf	(%)	(%)	知和無	S	К	√S×K	伸度(%)	E 77
1	149	0.63	0.9	120	綿	0.3	4.5	-246	4 1	比較例
2	148	0.62	1.3	118	,	•	,	,	2 2	,
3	146	0.66	1.0	116	,	•	,	,	5 0	•
4	149	0.6 5	1.2	121	,	,	,	•	47	•
5	152	0.68	0.9	122	•	,	,	,	7 6	本発明
6	150	•	1.3	123	,	,	,	,	6 1	•
7	147	0.72	1.0	117	,	,	,	,	7 9	•
8	146	0.7 1	1.3	118	,	,	•	,	6 7	,
9	150	0.79	1.2	113	,	,	,	,	8 3	,
10	149	0.70	0.9	74	,	,	,	•	5 7	比較例
11	148	,	,	80	•	,	,	•	6 2	本発明
12	152	,	,	196	•	,	,	•	6 3	,
13	158	,	,	210	,	,	,	•	4 8	比較例
14	148	•	,	120	,	0,15	5.1	1.98	4 6	,
15	,	•	,	,	•	0.30	3.7	2.03	5 5	,
16	,	,	,	,	,	,	5.2	2.8 5	4 9	,
17	,	,	,	,	,	0.40	4.0	2.53	7 3	本発明
18	,	,	,	,	,	0.50	3,5	247	6 1	,
19	,	•	,	,	•	0.5 5	3.3	2.45	5 2	比較例
20	,	,	,	,	ポリノシック	0,2 5	4.3	215	6 4	本発明
21	,	•	,	,	,	0.40	3.7	234	6.0	,

一方、 IV_f が 0.68 以上のK $5 \sim 9$ の場合、いずれも 60 多以上のベーキング後の残留仲度を保有しており、 IV_f が大きい程、又DEG合有率が低い程ベーキング後の残留仲度が大きく、タイヤ神強織物用維糸としての好ましい物件を有しマルチス・K $10 \sim 13$ は芯糸たるポリエステルマルチフィラメントヤーンの切断伸度DEの影響を下す場合にベーキング後の残留伸度が 60 多以上確立れ、この範囲の芯糸が好適であることがわかる。 K $14 \sim 19$ はコアヤーンに対する被覆短繊維の助出比Sと燃係数 K との関係、即ち \sqrt{S} × K 循の比響を示す例であるが、 S 值が 0.2 未満の 0 比響を示す例であるが、 0.2 未満の 0.2 が 0.5 を越える場合(0.2 0.5 0.5

に仮令 S 値が $0.2 \sim 0.5$ の範囲内であつても \sqrt{S} × K 値が 2.1 未満の場合(K15)及び 2.8 を越える場合(K16)にはベーキング処理後の残留伸度が 6.0 多未満となり、タイヤ補強 織物用総糸物性として不充分であつた。

一方、S値が 0.2 ~ 0.5 でかつ√S × K値が 2.1 以上 2.8 以下を同時に満足する *M* 1 7 及び *M* 1 8 の場合にはベーキング処理後の残留伸度が 6 0 多以上であり、タイヤ補強織物用緋糸として の好ましい物性を保有していた。

被覆短機維としてポリノジックステーブルを使用した場合には、組の場合にくらべて S 値が小さく撚係数も甘い方がよい結果が得られた(K20. K21)。

これらの結果に基づき、私7に示したコアヤーンを選んで削記同様にポリエステルタイヤコード織物を鍵織し、次いでRFL処理、乾燥及びベーキング処理した織物を補強繊物としてラジアルタイヤを成型した。かくして得られたラジアルタイヤはラジアルフォースパリエーションが小さく、

従ってタイヤ中でタイヤコードが均一に分布していることがわかつた。又、タイヤ収率も従来より も格段と向上した。

特許出願人 東洋紡績株式会社

DERWENT-ACC-NO: 1985-077042

DERWENT-WEEK: 198513

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Weft for woven fabric for tyre

reinforcement comprising PET core

yarn covered with non-heat

fusible short fibre

PATENT-ASSIGNEE: TOYOBO KK[TOYM]

PRIORITY-DATA: 1984JP-055834 (July 25, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

JP 60028538 A February 13, 1985 JA

APPLICATION-DATA:

APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL- DATE
N/A	1984JP- 055834	July 25, 1983
		,

INT-CL-CURRENT:

TYPE IPC DATE

CIPP D02G3/36 20060101 CIPS D02G3/48 20060101 ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60028538 A

BASIC-ABSTRACT:

The weft is a core yarn prepd. by covering a core yarn with non-heat fusible short fibre. The core yarn is an ethylene terephthalate type polyester multifilament having a breaking elongation of 80-200% and a limiting viscosity number of at least 0.68.

The ratio of short fibre to core yarn (S) is 0.2-0.5 by wt. and the relation between (S) and twist coefft. (K) satisfies the equation S x K = 21.-2.8.

K is shown by T1 root Ne (T1 is number of twists per inch; Ne is yarn count by inch method). The multifilament consists of at least 10, pref. 19-50 monofilaments and has a total size of 50-300 (100-250) denier.

ADVANTAGE - The weft has a residual elongation of at least 60% even after high temp. baking and produces woven fabric suitable for reinforcement of radial tyre carcass.

TITLE-TERMS: WEFT WOVEN FABRIC TYRE

REINFORCED COMPRISE PET CORE YARN COVER NON HEAT FUSE SHORT

FIBRE

ADDL-INDEXING- POLYETHYLENE POLYTEREPHTHALATE

TERMS:

DERWENT-CLASS: A23 A95 F02

CPI-CODES: A05-E04E; A12-S05F; A12-T01C; F01-D04;

F02-A03A; F04-E01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0011 0228 0231 1319 1462

2215 2219 2524 2528 2559 2635

2669 2723 2821 2825 2826 3178

Multipunch Codes: 03& 032 04- 143 144 155 163 166

169 170 171 275 308 309 311 331

398 41& 440 477 481 483 504 512

551 567 573 664 667 672 722 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1985-033534